



TITLE:

ポリエチレン酸ロダニッドのハロゲン化反応に就て

AUTHOR(S):

木村, 和三郎

CITATION:

木村, 和三郎. ポリエチレン酸ロダニッドのハロゲン化反応に就て. 化学研究所講演集 1936, 6: 82-88

ISSUE DATE:

1936-06

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73579>

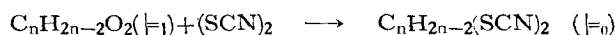
RIGHT:

ポリエチレン酸ロダニッドの ハロゲン化反応に就て

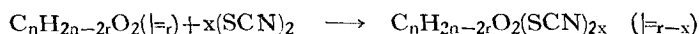
工學博士 木村 和三郎

昭和8年の第7回講演會に於て不飽和脂肪酸のロダニ化反応に就て報告した⁽¹⁾ 即分子内に二重結合を一つだけ持つモノエチレン脂肪酸に適當な條件の下にロダニを反應させるとロダニ1モルを二重結合に添加してデロダニッドが生成するが、分子内に多數の二重結合を持つポリエチレン酸にロダニを反應せしむれば、ロダニは選擇的に添加して不飽和ロダニッドを生ずるのであつて、例へば植物油中に存在する最も普通のポリエチレン酸であるリノール酸にロダニ化する時、若しロダニが定量的に二重結合に添加するものならば、リノール酸は二重結合2個を持つからロダニ2モルを添加してテトラロダニッドを生ずる筈である。然るに實際には二つの二重結合の中唯一つだけに添加が行はれ、二重結合の一つは不飽和のままに残留して不飽和ロダニッドを生ずる事を述べた。

モノエチレン酸



ポリエチレン酸



斯くの如きロダニの選擇的添加は一般にポリエチレン酸にロダニを反應せしむる時、特に強力なる反應條件を選ばざる場合常に認められる反應であつて、二重結合を三つ持つリノレニン酸はヘキサロダニッドを生ぜずして、不飽和テトラロダニッド⁽²⁾を生ずる。又 Kaufmann 氏⁽³⁾によれば共軛二重結合3個を持つ β -エレオステアリン酸トリグリセリド (β -エレオステアリン)はヘキサロダニ - β -エレオステアリン酸トリグリセリドを生ぜずして、不飽和デロダニ - β -エレオステアリン酸トリグリセリドを生じ、外山、土屋兩氏⁽⁴⁾によれば二重結合4個を持つモロクチ酸は、オクタロダニッドを生ぜずして、不飽和のテトラロダニッドを生ずる。即二重結合2,3,4ヶを有するジエン酸、トリエン酸、テトラエン酸はロダニ夫々1,2,3モルを添加して残留二重結合夫々1,1,2ヶを持つ、デ-, テトラ-, テトラロダニッドを生じ、又共軛二重結合3個を持つ β -エレオステアリン酸は唯1モルのロダニを添加してデロダニッドを生ずるのであ

(1) 木村, 化學研究所講演集, 第4輯, 75頁。

(2) 木村, 工業化學雜誌, 昭4, 32, 460; 外山修之, 土屋知太郎兩氏, 同昭10, 38, 86。

(3) H. P. Kaufmann, Chem. Umsch. 1930, 37, 113。

(4) 外山修之, 土屋知太郎兩氏, 東京工業試験所報告, 昭7, 第27回, 2號, 19頁。

る。

第 I 表 ポリエチレン酸ロダニッド

1. リノール酸デロダニッド⁽²⁾

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$$

$$\quad \quad \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$\quad \quad \quad \text{SCN} \quad \text{SCN}$$
2. リノレニン酸テトラロダニッド

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$$

$$\quad \quad \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$\quad \quad \quad \text{SCN} \quad \text{SCN} \quad \text{SCN} \quad \text{SCN}$$
3. エレオステアリン酸デロダニッド

$$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2(\text{SCN})_2 \quad (I=2)$$
4. モロクチ酸テトラロダニッド

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$$

$$\quad \quad \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$\quad \quad \quad \text{SCN} \quad \text{SCN} \quad \text{SCN} \quad \text{SCN}$$

斯くの如くポリエチレン酸の二重結合の一部にロダンを添加せる時、生成するポリエチレン酸ロダニッドの残留二重結合のロダニ添加に對する抵抗が水素の添加せる場合に比し著しく強くなることはポリエチレン酸の注目すべき性質である。然らば此残留二重結合にハロゲンを作用せしめたならばハロゲンの添加をも拒否するであらうか、若しポリエチレン酸ロダニッドの残留二重結合に種々のハロゲンを添加し得るならば、一つの分子内に同時にロダニとハロゲン或はロダニとハロゲンと不飽和結合を種々の割合に持つカルボン酸誘導體が得られる。斯の如き分子内にロダニとハロゲン、或はロダニとハロゲンと不飽和結合を持つカルボン酸誘導體の性質が單獨にハロゲン、ロダニ或は不飽和結合を持つ場合と比較して如何に變化するかは興味ある問題である。然るに従来ポリエチレン酸ロダニッドのハロゲン誘導體は未だ合成分離されたものがない。私はポリエチレン酸ロダニッドの残留不飽和結合の添加反應による脂肪酸誘導

第 2 表

- (1) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (融點 115°)

$$\quad \quad \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$\quad \quad \quad \text{Br} \quad \text{Br} \quad \text{Br} \quad \text{Br}$$

$$\quad \quad \quad \downarrow$$

$$\quad \quad \quad \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$
- (2) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_2\text{H}_5$

$$\quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \quad \swarrow$$

$$\quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{SCN}$$
- (3) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$

$$\quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$\quad \quad \quad \text{X}_1\text{X}_2 \quad \quad \quad \text{SCN} \quad \text{SCN}$$
- (4) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}:\text{CHCHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$

$$\quad \quad \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \quad \quad \downarrow$$

$$\quad \quad \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \quad \quad \text{SCN} \quad \text{SCN}$$
- (5) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$

$$\quad \quad \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \quad \quad \downarrow$$

$$\quad \quad \quad \text{Br} \quad \text{Br} \quad \quad \quad \text{SCN} \quad \text{SCN}$$
- (6) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$

$$\quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$\quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{Cl} \quad \quad \quad \text{SCN} \quad \text{SCN}$$
- (7) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$

$$\quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$\quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{Br} \quad \quad \quad \text{SCN} \quad \text{SCN}$$

體の新しい一群を得る目的を以て、先づリノール酸デロダニッドのハロゲン誘導體の合成を行つた。以下其結果に就て報告する。

I. リノール酸エチルロダニッドの合成

(1) α -テトラブロム・ステアリン酸(融點 115°)

大豆油より常法により分離したもので融點 $114-115^{\circ}$ を示した。

(2) リノール酸エチルエステル

此研究に於てリノール酸は其エチルエステルの形で合成に用ひた。 α -テトラブロム・ステアリン酸を亜鉛とメタノールと硫酸を以て還元すると臭素が脱却すると共に、カルボキシル基がエステル化されて理論數の分析數値を有する無色透明の液體としてリノール酸メチルエステルが殆ど定量的に得られる事は既に報告した。⁽⁵⁾ メチルアルコールの代りに無水エチルアルコールを用ひて同様還元處理する時はリノール酸エチルエステルが理論數の分析數値を有する無色透明の液體として定量的の收量を以て得られる。(第3表)

(3) リノール酸エチル・デロダニッド

斯して得たリノール酸エチルエステルに約 $n/3$ -ロダゲン四鹽化炭素溶液の過剰を作用せしめ、淡黄色透明油としてリノール酸エチル・デロダニッドを得た。

第 3 表

	d_4^{25}		鹼化價	酸價	沃素價	臭素含有量
リノール酸エチル	0.8736	{ 計算	181.99	0	164.18	0
$C_{18}H_{31}O_2 \cdot C_2H_5 (I=2)$		{ 實測	181.6	0.89	163.15	0
				S		N
リノール酸エチル・デロダニッド		{ 計算		15.18 %		6.60 %
$C_{18}H_{31}O_2 \cdot C_2H_5(SCN)_2 (I=2)$		{ 實測		16.06		6.11

II. リノール酸エチル・ハロゲンロダニッドの合成

リノール酸ロダニッドに種々のハロゲンを作用せしめ、次の如き種々のハロゲンロダニッドを合成した。

(4) リノール酸エチル・デクロール・デロダニッド $C_{18}H_{31}O_2 \cdot C_2H_5(SCN)_2Cl_2$ リノール酸エチルロダニッドの約 10 % エーテル溶液を寒劑にて冷却しつゝ過剰の鹽素を通じ、淡黄色透明の重い粘い油としてデクロール・デロダニッドを得た(4a)。鹽素の用量を少くすると鹽基含有量は低いものも得られる。(4b)。

(5) リノール酸エチル・ジブロム・デロダニッド $C_{18}H_{31}O_2 \cdot C_2H_5(SCN)_2Br_2$ リノール酸エチル・デロダニッドの約 10 % エーテル溶液を寒劑にて冷却しつゝ約 100 % 過剰の臭素を滴下した。約半量の臭素を添加した時臭素の色がつき始め、全量添加後約 30 分冷却するも褪色しなかつ

(5) 木村, 工業化學雜誌, 昭 6, 34, 958; Chem. Umsch. 1935, 42, 78.

た. 30 分後過剰の臭素をチオ硫酸ナトリウム溶液にて除去し以下常法の如く處理して溶劑を除去し淡黃色透明油としてデブロミドを得た.

以上實驗例はリノール酸エチル・デロダニッドにハロゲンを單獨に作用せしめたのであるが, 次にハロゲン相互の化合物を作用せしめてみた.

(6) リノール酸エチル・クロール・ヨード・デロダニッド $C_{18}H_{31}O_2 \cdot C_2H_5(SCN)_2JCl$ リノール酸エチルデロダニッドに一鹽化沃素の約 $n/5$ -氷醋酸溶液即 Wijs 氏液を反應せしめ淡黃色透明油として沃鹽化物を得た.

(7) リノール酸エチル・ブロムヨード・デロダニッド $C_{18}H_{31}O_2 \cdot C_2H_5(SCN)_2JCl$ リノール酸エチルデロダニッドに一臭化沃素の約 $n/5$ -氷醋酸溶液 (Hanus 氏液) を作用せしめて沃鹽化物を得た. 前の (4)(5)(6) 三化合物と異り, 沃鹽化物は常溫に於ても溶液の減壓蒸溜中速かに暗赤色に變色する. 以上四種のハロゲンロダニッドの比重及分析結果は第 4 表に列擧した. 之等のハロゲンロダニッドのハロゲン及ロダニ含有量はロダニ化及ハロゲン化の條件により或る程度まで自由に調節し得る.

第 4 表 リノール酸エチルハロゲンロダニッド

	d_4^{25}		S (%)	N (%)	X (ハロゲン) (%)
					Cl
(4) 鹽化物	1.1511	{	實測 11.69	4.92	16.20
$C_{18}H_{31}O_2 \cdot C_2H_5(SCN)_2Cl_2$	(a)		計算 12.94	5.66	14.32
	(b)		實測 12.89	6.32	9.10
			計算 12.94	5.66	14.32
					Br
(5) 臭化物	1.2802	{	實測 8.21	3.43	29.01
$C_{18}H_{31}O_2 \cdot C_2H_5(SCN)_2Br_2$			計算 10.97	4.79	27.36
					Cl J
(6) 沃鹽化物	1.2559	{		4.18	6.33 22.66
$C_{18}H_{31}O_2 \cdot (SCN)_2JCl$			計算 10.93	4.77	6.04 21.63
					Br
(7) 沃臭化物	1.3587	{	實測 8.26	3.42	13.42 21.32
$C_{18}H_{31}O_2 \cdot (SCN)_2JBr$			計算 10.14	4.44	12.66 20.11

III. リノール酸エチルハロゲンロダニッドの構造

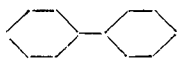
上に得た新化合物の構造決定の第一はロダニ基及ハロゲン基の Orientation であるがリノール酸エチルデロダニッドのハロゲン化に於て, ハロゲンの添加する位置は明かに殘留二重結合である. 然るに最近外山, 土屋兩氏⁽⁶⁾の研究によるとリノール酸に遊離ロダニを反應せしむる時はロダニは 9.10 炭素間の二重結合に添加し, 12.13 炭素間の二重結合は不飽和のまゝ殘留する. 即リノール酸エチル・デロダニッドのハロゲン化反應に於てハロゲンの添加する位置は 12.13 炭

(6) 外山修之, 土屋知太郎兩氏, 工業化學雜誌, 昭 10, 38, 86.

素間の二重結合であつて従つて私の得た上記新化合物の構造は第3表に示す如く 9.10-ジロダン 12.13-ジハロゲン・ステアリン酸エチル(1)なる事を決定し得た。

IV. リノール酸エチルハロゲンロダニッドの立體構造及異性體

次に新化合物の立體構造及異性體の問題であるが、ハロゲン ロダニッドの立體構造及異性體を考究するには其母體たるリノール酸デロダニッドの場合を考へねばならぬ。而してリノール酸デロダニッドの立體構造及異性體を考究するには、更にリノール酸に遡らねばならない。即 α -テトラブロム・ステアリン酸の臭素脱却反應に於ける Geometrische Inversion が此處でも問題となつて来る。 α -テトラブロム・ステアリン酸の臭素脱却反應に於て Geometric Inversion の起ることは既に昭和7年報告するところがあつた。⁽⁷⁾ α -テトラブロムステアリン酸の臭素脱却反應に於ける立體異性體の生成に就ては Nicolet 氏等⁽⁸⁾の報告があるがモノエチレン酸の性質から類推せる假説を基礎とせる結論であるからにはかには信じ難い。

私はリノール酸を p-フェニル- ω -ブロム・アセトフェノンにてエステル化し、結晶性の P-フェニル- ω -リノリル・アセトフェノン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot$
 を合成して沃素價を測定し理論數の結果を得た。(C₃₂H₄₂O₃:計算 JZ 107.0 實驗 106.5). 然るに融點測定に於ては 36° 附近にて一部熔融し一部結晶を残し 48°C に至つて透明に熔融し約 11° の顯著なる熔融溫度間隔を示した。同様にして合成せるシス⁽⁹⁾及トランス⁽¹⁰⁾モノエチレン酸及ステアロール酸列アセチレン酸⁽¹¹⁾の p-フェニル・フェナシルエステルは各其融點に於て明確に熔融する。斯の如く理論數の分析數値と混合融點は p-フェニル- ω -オクタデカジエン酸アセトフェノン異性體の混合物なる事を示して居る。然るに Haworth 氏等⁽¹²⁾によれば α -テトラブロム・ステアリン酸の臭素脱却により二重結合は移動しないから本化合物は p-フェニル- ω -10, 12, 13-リノリル・アセトフェノンの Position-Isomer の混合物であつて四臭化ステアリン酸の臭素脱却に際し Geometrische Inversion の起る事を示してゐる。尙此 Geometric Inversion に就てはあらゆる角度から研究を進めてゐるから更に新事實に就て報告し得る事と思ふ。以上述べたところにより上に得た四種の新化合物は夫々シス・トランス添加の種々の組合せにより生成した 9.10-ジロダン-12.13-ジハロゲン・ステアリン酸エチルの立體異性體の一群なる事を明かにした。而して立體異性變化機構の闡明の爲には反應成分の明確な物理恆數を有する結晶性誘導體として正確に單離し各、の場合に就て吟味する事が是非必要で

(7) 木村, 工業化學雜誌, 昭 7, 35, 65 C.

(8) Nicolet and Cox, Journ. Amer. Chem. Soc. 1922, 44, 144.

(9) 木村, 工業化學雜誌, 昭 7, 35, 645; 221 B.

(10) 木村, 同上, 昭 9, 37, 341; 155 B.

(11) 木村, 同上, 昭 9, 37, 1075; 476 B.

(12) R. D. Haworth, Journ. chem. Soc. 1929, 1456.

ある。最近私等の研究室に於て此目的に對して一新確認誘導體を合成し得て實驗中であるから近く報告の機を得たいと思ふ。

V. 本反應の適用

本研究に於てはポリエチレン酸としてはリノール酸を使つたが、同様或は類似の反應を一般のポリエチレン酸にも適用し得る。又エステルとしてはエチルエステルを用ひたが、これも一般油脂類を含む一價或は多價の種々のアルコールのエステルに適用し得る。私は先年本邦に於ける代表的油脂類の沃素價及ロダン價⁽¹³⁾を測定したが、其結果は第5表に擧げに如くいづれも沃素價及ロダン價に差⁽¹⁴⁾を示し多くは著量のポリエチレン化合物主としてポリエチレン酸グリセリドの存在を示してゐる。従つて之等の油脂類にいづれも本研究と同様、或は類似の反應

第5表 本邦油脂のロダン價及沃素價

				1. 海産動物油						
				ロダン價			沃素價			差 (J.Z-Rh.Z)
				ロダン 過剩率 (%)	ロダン價 (Rh.Z)	同平均數	ハロゲン 過剩率 (%)	沃素價 (J.Z)	同平均數	
魚	油	鰯	油	33	89.21	90.26	61	165.77	166.79	76.53
				51	91.11		57	167.80		
		鰯	油	50	72.72	73.33	69	99.33	99.46	26.13
				69	73.94		67	99.58		
		鰯	油	49	75.53	75.54	59	96.78	96.66	21.12
				70	75.54		62	96.54		
肝	油	鰯	肝油	68	100.10	101.01	52	156.81	156.97	55.96
				61	101.91		53	157.12		
		相	鰯肝油	53	240.86	240.96	60	282.17	281.70	40.74
				76	241.05		60	281.32		
		葦切	鰯肝油	58	92.00	92.05	53	156.71	156.52	64.47
				70	92.09		54	156.33		
鯨	油	兒	鯨油	59	105.29	105.29	53	166.58	166.15	60.86
							53	165.72		
		鰯	鯨油	49	84.09	82.59	39	136.23	136.38	52.29
				72	81.68		38	136.52		
		座頭	鯨油	40	81.77	82.47	53	114.93	115.08	32.61
				68	83.16		53	115.23		
		長	鯨油	64	77.68	78.67	55	108.58	108.74	30.07
				79	78.65		56	108.89		
		巨頭	鯨油	62	74.45	76.96	56	107.15	106.94	29.98
				76	77.46		56	106.72		
		抹香	鯨油	60	79.23	79.40	57	88.39	88.53	9.13
				76	79.56		50	88.66		
鯨	腦油	抹香	鯨腦油	60	54.27	55.15	52	60.98	61.00	5.85
				77	56.02		52	61.02		
		巨頭	鯨腦油	62	28.67	29.02	78	32.47	32.45	3.43
				77	29.36		78	32.42		

(13) 木村, 工業化學雜誌, 昭4, 32, 456.

(14) 椰子油等の如き不乾性油に見らるゝ極めて輕微な沃素價とロダン價との差は勿論, 恐らく不純物等に原因するもので多エチレン酸の存在によるものではない。

2. 植 物 油

		ロ ダ ン 價			沃 素 價			差 (J.Z-Rh.Z)
		ロ 過 ダ ン 率 (%)	ロ ダ ン 價 (Rh.Z)	同平均數	ハ ロ ゲ ン 過 率 (%)	沃 素 價 (J.Z)	同平均數	
乾 性 油	荳油(市販)	67 65	124.74 124.99	124.87	57 59	203.38 205.57	204.48	79.61
	亞 麻 仁 油	49 —	109.46 108.63	109.05	59 59	182.26 182.38	182.32	73.27
	支 那 桐 油	59 —	81.17 —	81.17	56 57	171.81 172.72	172.27	91.10
半乾性油	大豆油(豐年)	52 —	79.21 —	79.21	52 53	136.55 136.23	136.39	57.18
	醬油油(盛田)	71 71	76.55 76.56	76.56	51 52	129.54 129.26	129.40	52.84
	種 油	64 76	81.51 82.40	81.96	58 59	102.76 103.14	102.95	20.99
	杏仁油(今橋)	63 63	79.59 79.13	79.36	54 57	102.08 102.03	102.06	22.70
	綿 實 油	64 78	66.33 67.67	67.00	63 62	111.98 111.78	111.88	44.88
	米 糖 油	62	69.92	69.92	59 58	109.26 109.18	109.22	39.30
	落 花 生 油	72 73	63.40 62.64	63.02	83 83	84.90 85.13	85.02	22.00
	不乾性油 椿油(長崎)	49 6	74.75 73.74	74.25	67 67	80.04 79.92	79.98	5.73
	山 茶 花 油	67 67	67.46 66.84	67.07	67 68	76.45 76.34	76.40	9.33
	オリーブ油	50 70	71.26 71.52	71.39	49 50	86.34 86.18	86.26	14.87
不乾性油	パ ー ム 油	60 78	45.96 46.20	46.13	57 55	55.42 55.76	55.59	9.46
	椰 子 油	72 84	6.98 6.95	6.97	93 94	7.61 7.59	7.60	0.63
	阿 曝 油	7 81	6.83 6.75	6.79	93 —	7.54 —	7.54	0.75

3. 陸 産 動 物 油

		ロ ダ ン 價			沃 度 價			差 (J.Z-Rh.Z)
		ロ 過 ダ ン 率 (%)	ロ ダ ン 價 (Rh.Z)	同平均數	ハ ロ ゲ ン 過 率 (%)	沃 度 價 (J.Z)	同平均數	
豚 油		72 67	69.13 69.33	69.23	56 54	104.06 103.64	103.85	34.63
蛹 油		72 71	89.92 88.21	88.07	59 —	135.73 —	135.73	47.66

を適用し得るものである。

終りに本研究は喜多源逸先生の御指導下に行ひ得たもので、こゝに謹んで深く感謝の意を表する。

(昭和10年6月1日)